

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59—12948

⑤ Int. Cl.³
C 08 J 9/06

識別記号
CEQ

庁内整理番号
7438—4F

⑬ 公開 昭和59年(1984)1月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ スポンジゴム

⑯ 特 願 昭57—120660

⑰ 出 願 昭57(1982)7月13日

⑱ 発 明 者 中島滋夫
川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 唐牛正夫

川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社
大阪市北区堂島浜1丁目2番6
号

明 細 書

1. 発明の名称

スポンジゴム

2. 特許請求の範囲

結合スチレン量 5 ~ 40 重量部、ムニー粘度
[$ML_{1+4}(100^{\circ}C)$] 30 ~ 130 を有する溶液重合スチ
レン-ブタジエン共重合体 20 ~ 80 重量部と、ム
ニー粘度 [$ML_{1+4}(100^{\circ}C)$] 40 ~ 140、より率価
10 ~ 30 を有するエチレン- α -オレフィン-非
共役ジエン共重合体 80 ~ 20 重量部と、よりなる
ポリマー 100 重量部に、

(A) ファーネスカーボンブラック 30 ~ 150 重量部

(B) ニトロソ系発泡剤 1 ~ 10 重量部、尿素系発泡
助剤 1 ~ 10 重量部

(C) チアゾール系促進剤 1 ~ 5 重量部、チウラム
系促進剤 0.01 ~ 3 重量部

を配合したムニー粘度 [$ML_{1+4}(100^{\circ}C)$] 30 ~ 70
の配合物を、発泡、加硫させてなるスポンジゴム。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、均一な気泡を有するスポンジゴムに

関する。

自動車窓枠、トランクリッド、建築シール材等
には従来からスポンジゴムが使用されており、こ
れら部材はいづれも長時間曝露されたままで放置
されることから、特に耐熱性、耐候性が要求され
る。このため、使用されるポリマーもこれら特性
を充分満足するエチレン- α -オレフィン-非共
役ジエン共重合体ゴム(以下、EPDM と略す)を
単味で使用しているのが現状である。しかしなが
ら、EPDM 単味配合のスポンジは、風合が悪く、
ゴムらしさがない、低温特性が悪い等の問題があ
り、このため、EPDM にジエン系ゴム(以下、
SBR と略す)をブレンドし使用することが提案
されてきた。ところが、EPDM と SBR とではも
ともと共加硫性に乏しいこと、EPDM 層と SBR
層とで発泡速度に差があることから充分満足しう
るスポンジゴムを得ることは困難であつた。この
ため、これらの点を改良した EPDM/SBR スポン
ジの出現が待たれていた。

本発明者らはこのような問題点のない均一な気

泡を有するスポンジゴムを得るべく、ポリマー構造、発泡剤系、加硫系、加硫条件について検討を行つた結果、これらの、特別な組合せを選択したときのみ、上記目的を達することを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、結合スチレン量が5~40重量%、ポリマームーニー粘度〔 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ 〕が30~130を有する溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体20~80重量部と、ポリマームーニー粘度〔 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ 〕が40~140、より索価が10~30を有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体80~20重量部と、よりなるポリマー100重量部に

(A) ファーネスカーボンブラックを30~150重量部

(B) ニトロソ系発泡剤を1~10重量部、尿素系発泡剤を1~10重量部

(C) チアゾール系促進剤を1~5重量部、チウラム系促進剤を0.01~3重量部

を配合したムーニー粘度〔 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ 〕30~70

場合の物性が出ない。

SBRとEPDMのブレンド比は20~80/80~20である必要があるが、これはSBRが20重量%以下になると、発泡速度と加硫速度とのバランスがとりにくく、均一な発泡スポンジを得ることができない。また、80重量%を超えると耐候性が失われ、好ましくないからである。

本発明において使用するSBRの製法は、特に、限定するものでなく従来から知られている方法によつて製造することができる。すなわち、例えば、トルエン、ベンゼン、ヘキサンなどの不活性有機溶剤中に、ブタジエン及びスチレンモノマーを導入し、リチウム系反応開始剤を用いて重合することができる。また、EPDMの製造法は、一般的に用いられる溶液重合法である。すなわち、ヘキサン重合溶媒中に、エチレン、プロピレン及び第三成分として例えば、エチリデンノルボルネン等を導入し、触媒として遷移金属のハロゲン化合物と有機アルカリ金属とからなる系を用いて重合することができる。

の配合物を発泡、加硫させてなるスポンジゴムである。

本発明に、使用するポリマーは、結合スチレン量が5~40重量%、好ましくは10~30重量%、ムーニー粘度〔 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ 〕が30~130、好ましくは40~100のSBR20~80重量部と、ムーニー粘度〔 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ 〕40~140、好ましくは50~120、より索価10~30を有するEPDM80~20重量部とよりなるものである。SBRは結合スチレン量が5重量%未満ではスポンジにした場合の強度が出ない。逆に40重量%を超えるとEPDMとの共加硫が不充分となる。ムーニー粘度が30未満では、スポンジにした場合、強度がでない。また、130を超えると、スポンジの表面肌が荒れて好ましくない。EPDMは、SBRと同様に、ムーニー粘度が40未満では、スポンジにした場合、強度がでない。逆に140を超えると、スポンジの表面肌が荒れ好ましくない。また、より索価が10未満では、共加硫が充分いかず、強度が不充分となり、30を超えるとスポンジにした

本発明に使用するファーネスカーボンブラックは、通常、ゴム工業で使用されるFEF、GPF、HAF、ISAF等に代表されるものであり、これらは、単独または二種以上を混合して使用することもできる。使用に際してのファーネスカーボンブラックの配合量は、SBRとEPDMの合計量100重量部に対し、30重量部~150重量部であることが必要である。30重量部未満では、スポンジゴムの補強性が不足し好ましくない。また、超高周波加硫時の発熱量が不足となることから充分な加硫がなされず、スポンジゴムとした場合の物性が低下し好ましくない。また、150重量部以上になると、加工性が劣ることとなり好ましくなく、いずれの場合も均一な気泡を有するスポンジゴムを得ることができない。

本発明に使用する発泡剤系は発泡剤としてニトロソ系、発泡助剤は尿素系であることが必要である。使用に際しての発泡剤系の使用量は、SBRとEPDMの合計量100重量部に対し、発泡剤、発泡助剤共に、1重量部~10重量部配合すること

が必要である。1重量部未満では、発泡剤の分解による発生ガス量が少ないため発泡不足となり、逆に10重量部を越えると、発泡剤の分解のみが進み多量の分解ガスが発生し、材料表面から分解ガスが拡散して、材料の表面肌を悪くする。

本発明に用いる加硫系は、硫黄及び加硫促進剤としてチアゾール系促進剤、チウラム系促進剤を含むことが、必要である。例えば、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、チウラム系促進剤例えばテトラメチルチウラムジスルフィドを含むことが必要である。もちろん、その他の加硫促進剤を併用しても、差し支えない。チアゾール系促進剤の使用量は、SBRとEPDMの合計量100重量部に対して、1~5重量部、チウラム系促進剤の使用量は0.01重量部~3重量部とするものであり、こうすることにより、加硫速度と発泡速度のバランスをとることができる。しかしながら、どちらの使用量も上記規定の範囲より少なければ加硫速度が遅く、このため発泡のみ進み、材料表面から分解ガスが拡散してしまう。

くないからである。

本発明のスポンジゴムは、前記SBRポリマーと前記EPDMポリマーをブレンド比20~80/80~20のポリマー100重量部に対し、前記フーネスカーボンブラック30~150重量部、オイル、その他ゴム配合に常用される薬品(亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤)をバンバリーミキサー等の通常のゴム混練機により、温度50~150℃、時間30~500秒で混練し、カーボンマスターバッチを得る。つぎに、硫黄、促進剤、発泡剤及び発泡助剤を混練し、最終未加硫配合物を得、その後、押出加硫することによりスポンジゴムが得られる。

本発明における押出^エ加方法及び条件は、特に限定するものではないが、以下のようにするのが特に好ましい。すなわち、押出し直後のライン速度は5~20m/min、高周波加硫を行ない、その加熱温度は150℃~230℃、好ましくは150℃~210℃とするものである。押出直後のライン速度が5m/min未満では、吐出変動を起し、安定な押出成型品が得られず、逆に20m/minを越えると、押

逆に多ければ、加硫速度が速く、このため分解ガスによる発泡を防げる。いずれの場合も、均一な、独立気泡を有するスポンジゴムを得ることはできない。なお、本発明に用いる配合剤としては、上記の外芳香族系、アロマ系、ナフテン系の油類、シリカ系充填剤、CaCO₃等の充填剤、亜鉛華、ステアリン酸、老防、ワックス、紫外線吸収剤さらに加工性を改良する為加工性改良助剤、例えば、ストラクトールWB212(Schill & Seilacher 製商品名)、水分による発泡を防ぐ為に、脱水剤、例えば、CML#21(近江化学製商品名)等を適宜選択して使用しうることはもちろんのことである。

また、本発明に使用する配合物のムーニー粘度が30~70であることが必要である。ムーニー粘度が30未満では、発泡剤の分解による発生ガス圧力の方が配合物の形状保持力より強い為、材料表面から分解ガスが拡散してしまい、逆に70を越えると、配合物の形状保持力の方が発泡剤の分解による発生ガス圧力より強い為、十分な発泡ができない。またスポンジ表面肌が荒れ好まし

し成型品の肌が悪くなつたり、発泡、加硫時、十分に熱が伝わらず、満足なスポンジゴムを得ることができない。また、高周波による加熱温度が140℃以下では、発泡、加硫共に充分に進まず、満足なスポンジゴムを得ることができない。逆に、230℃を越えると、加硫速度と発泡速度のバランスをとることが難しく、満足なスポンジゴムを得ることはできない。この場合の成型、発泡及び加硫操作は、通常ゴム工業で使用する押出機等により成型し、高周波により加熱、発泡、加硫することにより達成し得るものである。

以下、実施例により本発明を詳述する。

〔共重合体の調整〕

実施例及び比較例に使用するスチレン-ブタジエン共重合体を、次のように調整した。

すなわち、シクロヘキサン溶媒中にスチレンモノマー及びブタジエンモノマーを導入し、重合温度60~90℃、時間約60分で重合した。

得られた共重合体の物性を表-1に示す。

また、実施例及び比較例に使用するEPDMは次

のように調整した。

すなわち、ヘキサソル溶媒中にエチレンモノマー、プロピレンモノマー及び第三成分として、エチリデンノルボルネンを導入し、重合温度30~50℃、圧力10~20 kg/cm²、反応時間約20分で重合した。得られた共重合体の物性を表-2に示す。

表 - 1

	共重合体1	共重合体2	共重合体3	共重合体4
ムーニー粘度	58	63	54	135
結合スチレン ^{※1}	18	26	45	20

※1 紫外線吸収法による。

表 - 2

	共重合体5	共重合体6	共重合体7	共重合体8
ムーニー粘度	72	105	97	145
ヨウ素価 ^{※2}	23	14	7	13

※2 ゴムの四塩化炭素溶液中で、酢酸水銀とトリクロロ酢酸の共存下に、ヨウ素と30分間反応させた後、過剰なヨウ素をチオ硫酸ナトリウム液で適定する。

$$\text{ヨウ素価} = \frac{\text{ml} \cdot N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 126.91}{\text{ゴム試料 gr} \times 1000} \times 100$$

-4に示す。

比較例3,4

実施例3における共重合体5に代えて、共重合体7,8のEPDMを用いる以外は、実施例3と同様にして組成物を製造し、見掛比重を測定し、表面肌の観察を行つた。その結果を表-4に示す。

比較例5

実施例3における発泡剤、発泡助剤量をいずれも12重量部に増量した以外は、実施例3と同様にして組成物を製造し、見掛比重を測定し、表面肌の観察を行つた。その結果を表-4に示す。

比較例6

実施例3における押出後ライン温度、高周波による加熱温度をそれぞれ22 m/mm、220℃に変更した以外は同配合物を用いて、組成物を製造し、見掛比重を測定し、表面肌の観察を行つた。その結果を表-4に示す。

比較例7

実施例3におけるHAFカーボン、FEFカーボン及びナフテン系オイルをそれぞれ、50重量

実施例1~5

ケース温度を50℃に設定した内容積1.7LのB型パンバリーミキサーに、表-3,4に示す配合割合でSBR, EPDM、亜鉛華、ステアリン酸、加工性改良助剤及び脱水剤を投入、混練した。30秒後表-3に示す割合でオイルとカーボンを投入、混練し、スタートより3分経過した時点で表-3に示す量のイオウ及び加硫促進剤を投入、混練した。スタートより3分30秒経過した時点でダンブアウトした。ダンブアウト時の配合物の温度は約120~140℃であつた。これらの組成物を100℃の温度にて、内径60 mmφの押出機で成型し、その直後、高周波を用いて加熱し、連続的にスポンジゴムを得た。得られたスポンジゴムの見掛比重を測定し、表面肌の観察を行つた。その結果を表-4に示す。

比較例1,2

表-1に示す共重合体3,4を用いる以外は、実施例1と同様にして組成物を製造し、見掛比重を測定し、表面肌の観察を行つた。その結果を表

部、40重量部、30重量部に変量した以外は実施例3と同様に、組成物を製造し、見掛比重を測定し表面肌の観察を行つた。その結果を表-4に示す。

以上の結果から、実施例1~5は、比較例1~7に比べ、いずれの場合も見掛比重が低く、表面肌良好なスポンジゴム組成物であることがわかる。

以下余白

表 - 3

配 合 部	1	2	3	4
HAFカーボン ※1 (重量部)	40	30	40	50
FEFカーボン ※2 (重量部)	30	30	30	40
ナフテン系オイル ※3 (重量部)	50	40	50	30
亜鉛華 (重量部)	5	5	5	5
ステアリン酸 (重量部)	1	1	1	1
重質炭酸カルシウム ※4 (重量部)	40	40	40	40
加工性助剤 ※5 (重量部)	5	5	5	5
脱水剤 ※6 (重量部)	5	5	5	5
イ オ ウ (重量部)	2.5	2.5	2.5	2.5
促進剤 CZ ※7 (重量部)	1	1	1	1
促進剤 EP-60 ※8 (重量部)	3	3	3	3
促進剤 TT ※9 (重量部)	0.5	0.5	0.5	0.5
発泡剤 ※10 (重量部)	5	5	12	5
発泡助剤 ※11 (重量部)	5	5	12	5

※1 東海カーボン製シート3、※2 東海カーボン製シートSO、※7 大内新興製ノクセラ-CZ、※8 大内新興製ノクセラ-EP-60、※3 日本鉱業製R-200、※4 白石カルシウム製ホワイトンSB、※5 Schill & Seilacher 製ストラクトールWB212、※6 近江化学製CML^{※21}、※9 大内新興製ノクセラ-TT、※10 三協化成製セルマイクA、※11 永和化成工業製セルベースト101

表 - 4

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
SBR (重量部)	共重合体1 60	共重合体2 40	共重合体1 50	共重合体2 60	共重合体2 80	共重合体3 60	共重合体4 60	共重合体1 50	共重合体1 50	共重合体1 50	共重合体1 50	共重合体1 50
EPDM (重量部)	共重合体5 40	共重合体6 60	共重合体5 50	共重合体6 40	共重合体6 20	共重合体5 40	共重合体5 40	共重合体7 50	共重合体8 50	共重合体5 50	共重合体5 50	共重合体5 50
配 合 部	1	2	1	2	2	1	1	1	1	3	1	4
配合物 A-B-粘度	57	55	58	56	54	58	62	58	61	57	59	80
押出後ライン 速度 (m/min)	10	10	15	10	10	10	10	10	10	10	22	15
高周波による 加熱温度 (°C)	170	180	200	180	180	170	170	170	170	170	220	200
見 掛 比 重	0.35	0.32	0.33	0.34	0.35	0.60	0.65	0.67	0.62	0.42	0.63	0.70
表 面 肌 ※1	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○

※1 ○ : 表面肌 良

× : 表面肌 悪

特許出願人 旭化成工業株式会社